

平成27年度環境測定分析統一精度管理調査結果 説明会

**模擬大気(PM2.5抽出液試料)試料
(イオン成分の分析)**

平成28年7月21日 東京

平成28年7月27日 大阪

平成28年8月 2日 福岡

概要

調査対象

- 基本精度管理調査
3回の併行測定
- 分析対象項目
イオン成分：アニオン3項目 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})
カチオン5項目 (K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})
- 共通試料 1
模擬大気 (PM2.5抽出液試料) 試料 1

試料

○模擬大気(PM2.5抽出液試料)試料1(共通試料1)

- ・塩化ナトリウム、
硝酸カリウム、
硫酸カルシウム・二水和物、
硝酸マグネシウム・六水和物、
硫酸アンモニウム、
しょう 酸・二水和物
を超純水に溶かして調製
- ・ 500 mLポリエチレン瓶に約500 mLを入れたもの
- ・参加機関へは瓶を1個送付

濃度等は次ページ

試料

分析試料中の濃度(調製濃度)

組成		分析対象項目等	添加量 mg/L	換算値 μ g/m³
塩化ナトリウム	NaCl	塩化物イオン	0.49	0.73
硝酸カリウム	KNO ₃	硝酸イオン	0.84	1.26
硫酸カルシウム・二水和物	CaSO ₄ ・2H ₂ O	硫酸イオン	5.37	8.06
硝酸マグネシウム・六水和物	Mg (NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	カリウムイオン	0.35	0.52
硫酸アンモニウム	(NH ₄) ₂ SO ₄	アンモニウムイオン	1.91	2.86
		ナトリウムイオン	0.31	0.47
		マグネシウムイオン	0.057	0.085
		カルシウムイオン	0.12	0.18
(共存物質)				
しゅう酸・二水和物	(COOH) ₂ ・2H ₂ O	しゅう酸イオン	1.4	2.1

分析方法(推奨方法)

- ・「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル」
「イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)(第2版)」
- ・試料は水溶液(模擬PM2.5抽出液)であるため、
「湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)」
又は
「JIS K 0102(工場排水試験方法)」 においても測定可能
(ただし、試料中のイオン成分濃度に対して適用が難しい分析方法も含まれていると考えられるため、感度等に留意して適用する必要がある。硝酸イオン、アンモニウムイオンについては、水質環境基準・排水基準に含まれ、測定方法はJIS K 0102に定める方法からの適用となっている。)

分析方法(推奨方法)

分析方法	アニオン			カチオン		
	塩化物イオン	硝酸イオン	硫酸イオン	カリウムイオン ナトリウムイオン*	マグネシウムイオン カルシウムイオン*	アンモニウムイオン
イオンクロマトグラフ法	○1	○2	○3	○1	○2	○3
吸光光度法		○3 * (インドフェノール青) (ナフチルエチレンジアミン)(ブルシン) (流れ分析法)	○3 (クロム酸バリウム)			○2 ○3* (インドフェノール青) (流れ分析法)
フレイム原子吸光法				○2 ○3		
フレイム光度法				○3		
ICP発光分光分析法					○3	
イオン電極法	○3					○3

(注)○1: PM2.5成分測定マニュアルに規定する方法

○2: 湿性沈着モニタリング手引き書に規定する方法

○3: JIS K 0102 に規定する方法(滴定法及び重量法は省略している)

*;硝酸イオンの分析方法: (インドフェノール青)は「還元蒸留-インドフェノール青吸光光度法」を示す
(ナフチルエチレンジアミン)は「銅・カルシウム還元-ナフチルエチレンジアミン吸光光度法」を示す
(ブルシン)は「ブルシン吸光光度法」を示す

*;アンモニウムイオンの分析方法: (インドフェノール青)は「インドフェノール青吸光光度法」を示す

*;JIS K 0102ではカリウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンはそれぞれカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウムとなっている。

回答数等

外れ値等により棄却した回答数（模擬大気試料1：PM2.5抽出液試料）

分析項目	回答数	棄却数					棄却率 %
		n≠3	ND等	Grubbs	室内変動	計	
塩化物イオン	299	0	1	8	3(1)	12	4.0(3.7)
硝酸イオン	305	0	0	23	5(3)	28	9.2(9.2)
硫酸イオン	297	0	0	7	3	10	3.4(3.4)
カリウムイオン	215	0	1	9	2	12	5.6(5.1)
アンモニウムイオン	231	1	0	18	3(2)	22	9.5(9.1)
ナトリウムイオン	217	0	0	14	1(2)	15	6.9(6.9)
マグネシウムイオン	223	0	4	30	6(5)	40	17.9(16.1)
カルシウムイオン	223	0	5	21	6(3)	32	14.3(12.1)

(注1) 棄却率 = (棄却数 ÷ 回答数) × 100。

() 内は統計的外れ値（Grubbs検定及び室内変動による外れ値）の棄却率を示す。

(注2) 室内変動の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

棄却限界値と平均値

分析項目	Grubbsの検定		室内変動	(参考)
	下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	上限値 (%)	外れ値等棄却 後の平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
塩化物イオン	0.552	0.865	5.9	0.708
硝酸イオン	1.03	1.45	4.6	1.24
硫酸イオン	6.99	8.90	3.2	7.95
カリウムイオン	0.364	0.660	8.0	0.511
アンモニウムイオン	2.46	3.34	4.2	2.90
ナトリウムイオン	0.354	0.569	6.4	0.461
マグネシウムイオン	0.0648	0.106	6.8	0.0856
カルシウムイオン	0.111	0.235	10.0	0.173

室間精度等

(室間精度等)

分析項目	棄却	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度		最小値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	中央値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	調製濃度 (設定値) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %				
塩化物イオン	前	298	0.711	0.0731	10.3	0.210	1.47	0.715	0.73
	後	287	0.708	0.0417	5.9	0.567	0.863	0.714	
硝酸イオン	前	305	1.25	0.449	35.8	0.230	7.85	1.25	1.26
	後	277	1.24	0.0544	4.4	1.03	1.39	1.25	
硫酸イオン	前	297	7.89	0.598	7.6	0.264	8.98	7.96	8.06
	後	287	7.95	0.255	3.2	7.08	8.89	7.97	
カリウムイオン	前	214	0.519	0.0930	17.9	0.260	1.34	0.512	0.52
	後	203	0.511	0.0398	7.8	0.367	0.625	0.512	
アンモニウムイオン	前	230	2.92	0.755	25.9	0.223	13.4	2.89	2.86
	後	209	2.90	0.119	4.1	2.56	3.31	2.89	
ナトリウムイオン	前	217	0.468	0.0857	18.3	0.253	1.15	0.462	0.47
	後	202	0.461	0.0298	6.5	0.362	0.557	0.462	
マグネシウムイオン	前	219	0.0881	0.0233	26.4	0.00884	0.225	0.0858	0.085
	後	183	0.0856	0.00575	6.7	0.0695	0.102	0.0857	
カルシウムイオン	前	218	0.184	0.0755	41.0	0.0233	0.751	0.173	0.18
	後	191	0.173	0.0173	10.0	0.111	0.225	0.172	

室内精度等

(室内精度)

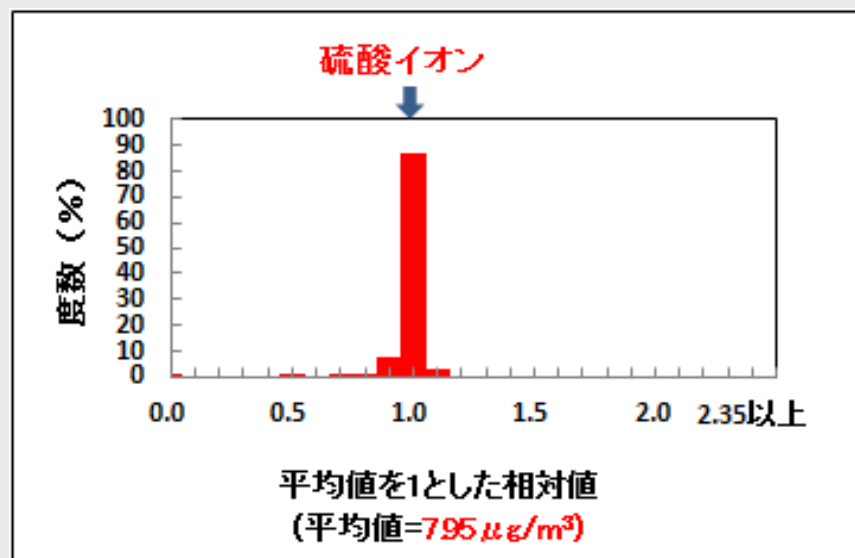
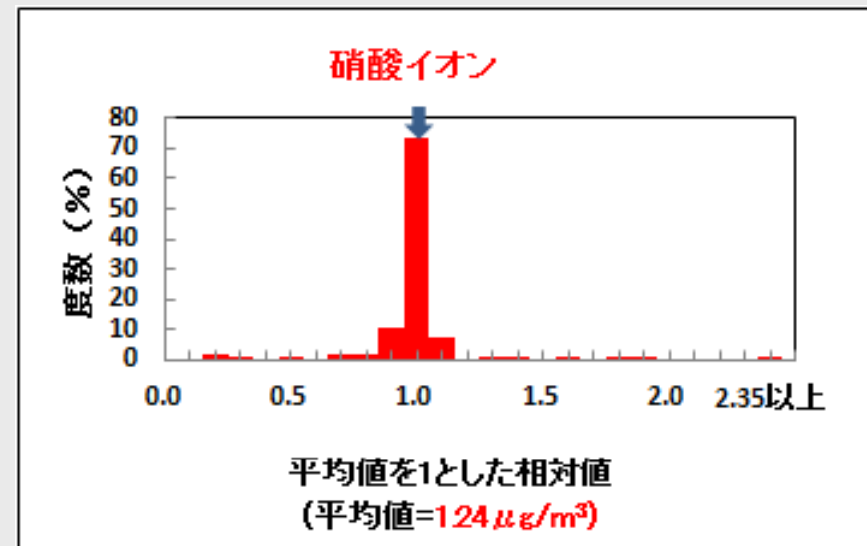
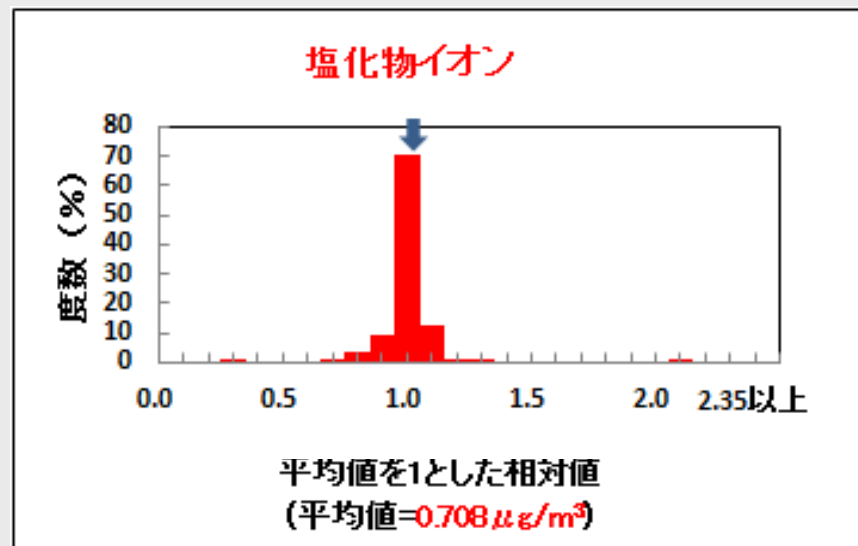
分析項目	棄却 *	室内 測定 回数	回 答 数	室内併行測定精度**		室内併行測定精度 CV %		
				S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %	最小値	最大値	中央値
塩化物イオン	後	3	287	0.0133	1.9	0	5.5	0.50
硝酸イオン	後	3	277	0.0187	1.5	0	4.3	0.47
硫酸イオン	後	3	287	0.0784	1.0	0	3.1	0.29
カリウムイオン	後	3	203	0.0106	2.1	0	6.9	0.68
アンモニウムイオン	後	3	209	0.0390	1.3	0	3.5	0.40
ナトリウムイオン	後	3	202	0.0103	2.2	0	6.3	0.54
マグネシウムイオン	後	3	183	0.00202	2.4	0	6.7	1.00
カルシウムイオン	後	3	191	0.00710	4.1	0	8.8	1.45

(注1)*:「棄却前」には統計的外れ値は含むが、「n≠3」のもの及び分析結果が「ND等」であるものは含まない。

(注2)**:分散分析の結果を示している。

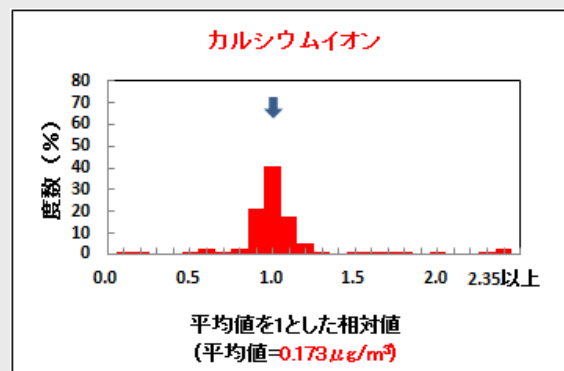
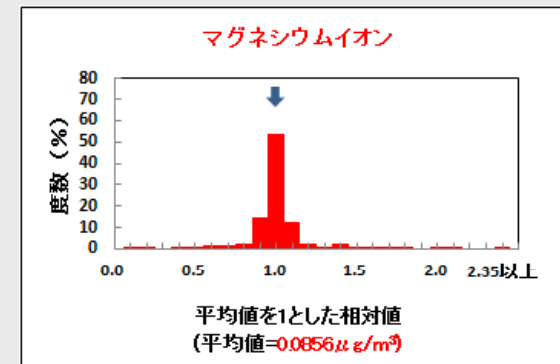
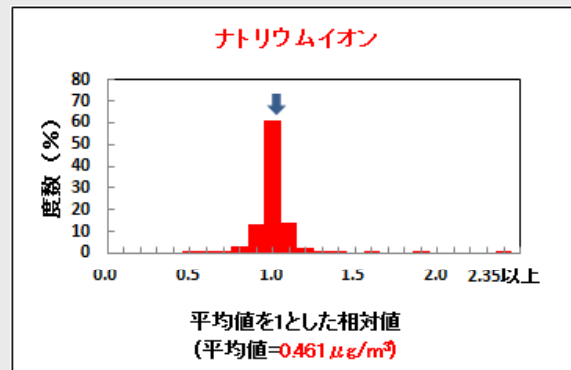
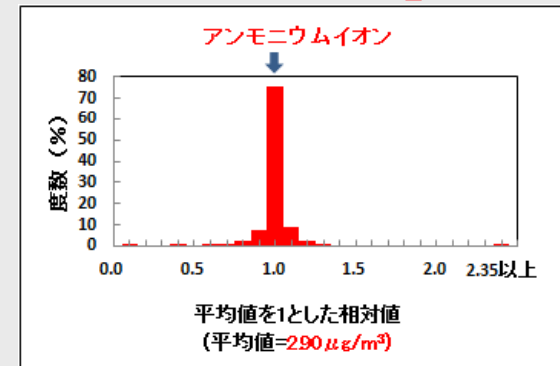
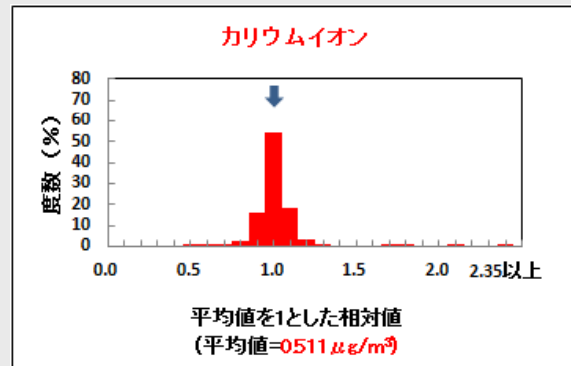
ヒストグラム(アニオン)

↓ は設定値(調製濃度)



硫酸イオンについては、
相対値0.95~1.05の度数
86.9%であったため、縦
軸の最大値は100%とし
ている

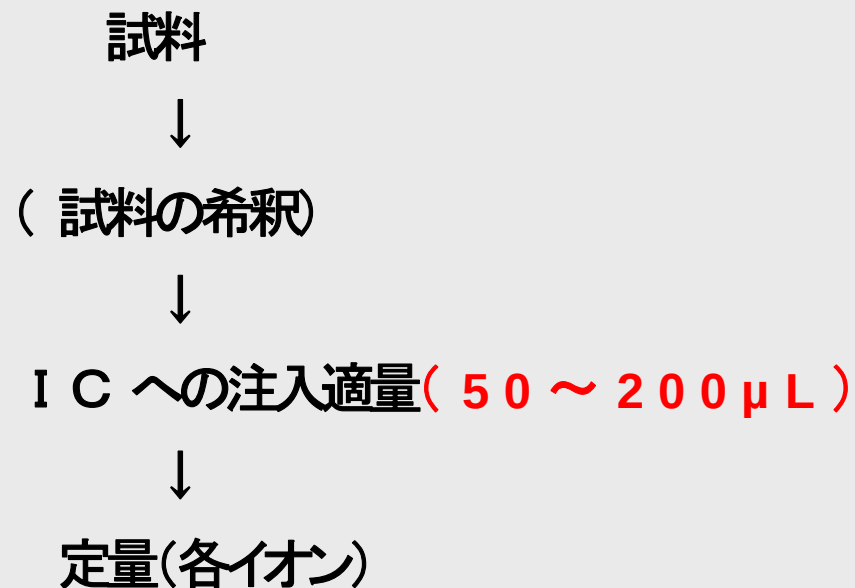
ヒストグラム(カチオン) ↓ は設定値(調製濃度)



**アニオン成分
(塩化物イオン、硝酸イオン、
硫酸イオン)
の結果**

分析方法(推奨方法)

イオンクロマトグラフ法の例



分析方法別回答数 (塩化物イオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. イオンクロマトグラフ法	299	0	1	3	5	3(1)	12
2. イオン電極法	0	—	—	—	—	—	—
3. その他	0	—	—	—	—	—	—
合計	299	0	1	3	5	3(1)	12

(注)室内精度（室内変動）の（ ）内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

分析方法別回答数 (硝酸イオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	13	8	5 (3)	26
2. 還元蒸留－ イントフェノール青吸光光度法	0	－	－	－	－	－	－
3. 銅・カドミウム還元－ ナフチエチレンジアミン吸光光度法	3	0	0	2	0	0	2
4. ブルシソ吸光光度法	0	－	－	－	－	－	－
5. 流れ分析法	6	0	0	0	0	0	0
6. その他	0	－	－	－	－	－	－
合計	305	0	0	15	8	5 (3)	28

(注) 室内精度（室内変動）の（ ）内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

分析方法別回答数 (硫酸イオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. イオンクロマトグラフ法	296	0	0	6	1	3	10
2. 硫酸バリウム吸光光度法	1	0	0	0	0	0	0
3. その他	0	—	—	—	—	—	—
合計	297	0	0	6	1	3	10

外れ値の原因(アニオン)

分析方法

○イオンクロマトグラフ法

- ・イオンクロマトグラフ装置の調整不足
- ・不適切な検量線(標準液の調製や濃度の間違い、不適切な濃度範囲など)
- ・希釈や汚染による影響

○銅・カドミウム還元NEDA吸光光度法(硝酸イオン)

- ・実験器具等の汚染

その他

- ・硝酸イオンについては、硝酸性窒素の値として報告
- ・他の成分と取り違えて報告

要因別の解析(アニオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析全般

- ・室内測定精度(CV%) 省略

- ・試料と標準液の最高濃度の指示値の比(塩化物イオン、硫酸イオン)
次ページ以降に例示

要因別の解析(アニオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

例：塩化物イオン

指示値の比 （試料/標準液の最高濃度）	回答 数	平均値 （ $\mu\text{ g/m}^3$ ）	室間精度	
			S. D. （ $\mu\text{ g/m}^3$ ）	CV %
イオンクロマトグラフ法				
1. 0.25未満	143	0.703	0.0468	6.7
2. 0.25以上0.50未満	117	0.713	0.0315	4.4
3. 0.50以上0.75未満	10	0.714	0.0342	4.8
4. 0.75以上1.0 未満	8	0.725	0.0170	2.3
5. 1.0 以上1.25未満	0	－	－	－
6. 1.25以上1.5 未満	0	－	－	－
7. 1.5 以上	1	0.686	－	－

(注1) 偏り(平均値の差)は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる
(危険率5%)

精度：イオンクロマトグラフ法1と2

標準液の最高濃度は1 mg/L程度が最も多かった(117回答) 検量線の間隔にも要注意

要因別の解析(アニオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

・試料と標準液の最高濃度の指示値の比

例：硫酸イオン

指示値の比 (試料/標準液の最高濃度)	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
イソクロマトグラフ法				
1. 0.25未満	42	7.81	0.354	4.5
2. 0.25以上0.50未満	47	7.93	0.306	3.9
3. 0.50以上0.75未満	181	7.97	0.207	2.6
4. 0.75以上1.0 未満	6	8.06	0.149	1.8
5. 1.0 以上1.25未満	2	7.89	—	—
6. 1.25以上1.5 未満	0	—	—	—
7. 1.5 以上	3	8.15	0.100	1.2

(注1) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に認められる(危険率5%)

平均値：イソクロマトグラフ法の1と3

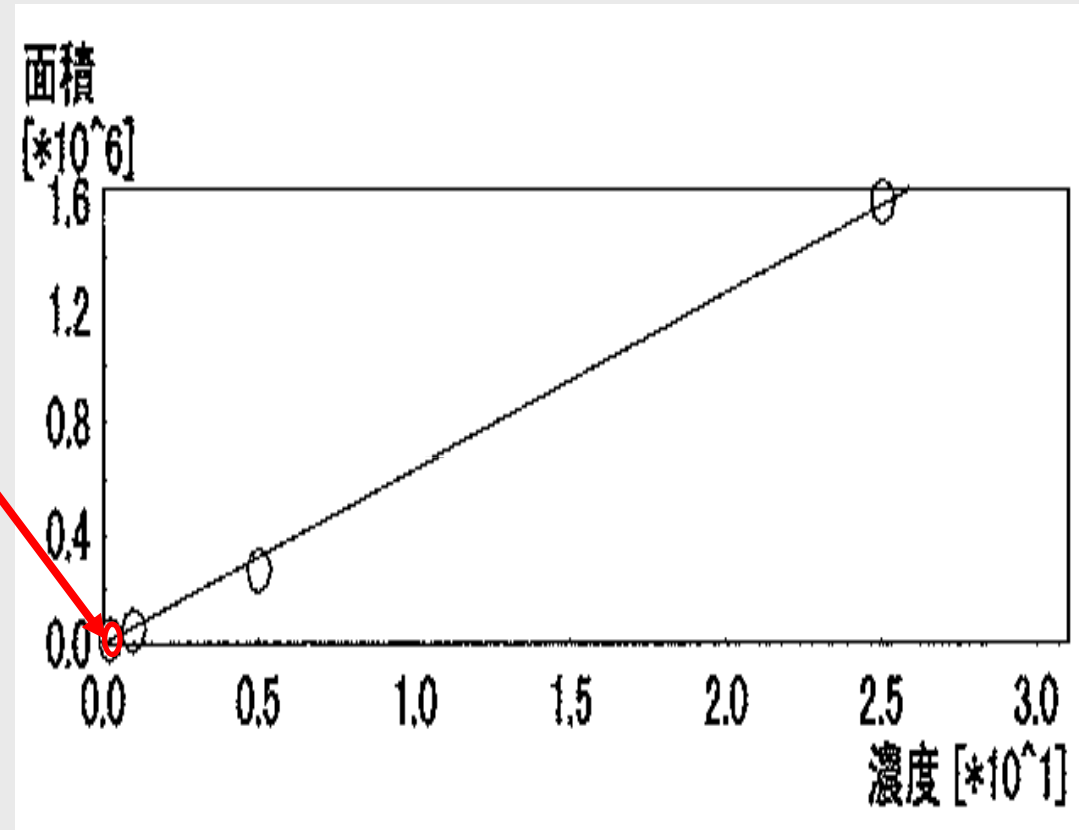
精度：イソクロマトグラフ法の1と3、2と3

標準液の最高濃度は10 mg/L程度が最も多かった(162回答) 検量線の間隔にも要注意

検量線

適切でない例
(例: 塩化物イオン)

今回の塩化物
イオンの濃度



検量線の最高濃度が25 mg/Lと非常に大きいところで行っており、特に最高濃度の指示値が大きい方に振れているため、外れ値となっている。
適切な濃度範囲で検量線を作成することが必要。

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(塩化物イオン)

区分	試料	回答 数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	261	7.03	0.350	5.0	mg/L(調製濃度7.04 mg/L)
19年度	模擬排ガス吸 収液	353	120	6.72	5.6	mg/L(調製濃度134 mg/L) 塩化水素としての値
27年度	模擬PM2.5抽出 液	299	0.708 (0.472)	0.0417	5.9	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度0.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液濃度 mg/L

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(硝酸イオン)

区分	試料	回答数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度、窒素の形態)
				S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	253	5.04	0.239	4.7	mg/L(調製濃度5.18 mg/L) 硝酸塩
15年度	模擬排ガス吸収液	286	0.935	0.0857	9.2	mg/L(調製濃度0.985 mg/L) NOx(二酸化窒素)としての値 亜硝酸塩、硝酸塩 硫酸0.01mol/L溶液
21年度	模擬排水	400	24.3	0.956	3.9	mg/L(調製濃度25 mg/L) 硝酸性窒素としての値 硝酸塩
27年度	模擬PM2.5抽出液	305	1.24 (0.827)	0.0544	4.4	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度1.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液中濃度 mg/L 硝酸塩

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(硝酸イオン)

平成21年度と27年度結果の比較 イオンクロマトグラフ法

	21年度	27年度
回答数	309	296
室間精度	3.6%	4.4%
Grubbs検定 棄却率(数)	3.0% (9回答)	7.1% (21回答)
試料と標準液の 最高濃度の比	3/4が 0.25~0.75	半数以上が 0.25未満

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(硫酸イオン)

区分	試料	回答 数	平均値	室間精度		備考(濃度の単位、調製濃度)
				S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	261	6.80	0.618	9.1	mg/L(調製濃度7.17 mg/L)
15年度	模擬排ガス吸収液	299	50.4	2.38	4.7	mg/L(調製濃度51.4 mg/L) 二酸化硫黄としての値 過酸化水素(1+25)溶液
27年度	模擬PM2.5抽出液	297	7.95 (5.30)	0.255	3.2	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (調製濃度8.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ()測定溶液濃度 mg/L

代表的な分析実施上の留意点等 (アニオン)

アニオン分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)
- ・検量線幅を極力小さくする

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○低濃度成分については、注入量を増やす

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

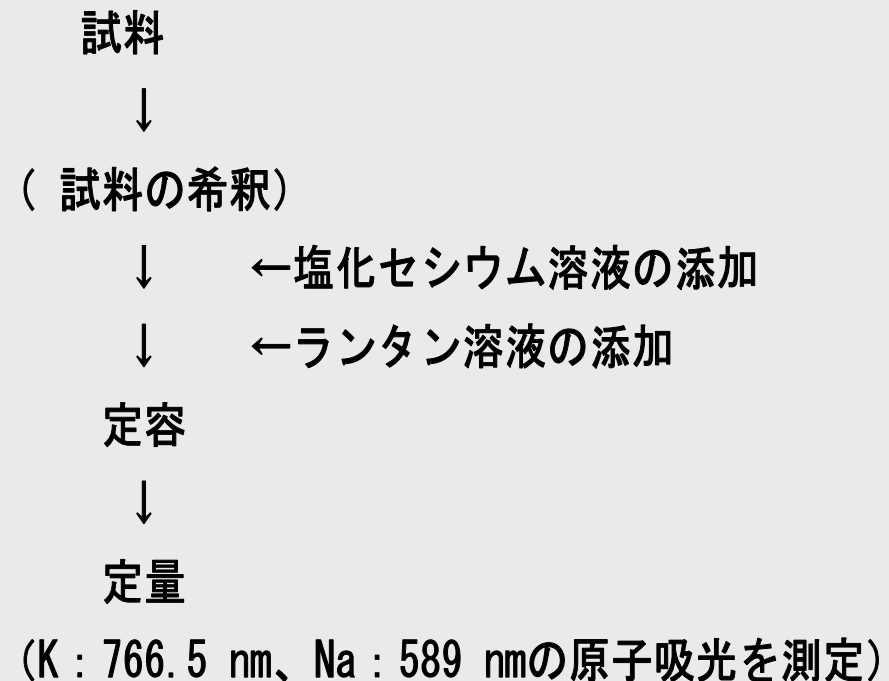
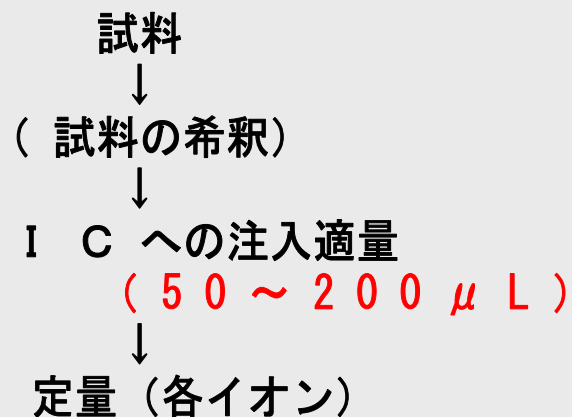
精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

カチオン成分
(カリウムイオン、ナトリウムイオン)
の結果

分析方法(推奨方法)例 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

イオンクロマトグラフ法の例 フレーム原子吸光法の例 : JIS K 0102の方法



分析方法別回答数 (カリウムイオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. 付ノマトグラフ法	154	0	0	3	1	2	6
2. フレム原子吸光法	48	0	0	1	3	0	4
3. フレム光度法	5	0	1	0	1	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	215	0	1	4	5	2	12

分析方法別回答数 (ナトリウムイオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. 付ノマトグラフ法	155	0	0	5	3	1(2)	9
2. フレーム原子吸光法	49	0	0	2	2	0	4
3. フレーム光度法	6	0	0	0	2	0	2
4. その他 ICP発光分光分析法	6	0	0	0	0	0	0
5. ICP質量分析法	1	0	0	0	0	0	0
合計	217	0	0	7	7	1(2)	15

(注)室内精度（室内変動）の（ ）内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因

(カリウムイオン、ナトリウムイオン)

- ・装置状態不良
- ・相関係数が低い検量線などの検量線の不良
- ・定量下限濃度以下での定量などの検量線の不適
- ・試料溶液の汚染

など

要因別の解析 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・経験年数(K^+)
- ・分析結果の確認(Na^+)
- ・PM2.5成分の分析経験(K^+ 、 Na^+)
- ・環境水・地下水等の分析経験(K^+)
- ・分析に要した日数(K^+)
- ・分析開始日(K^+)
- ・使用した水の種類 (Na^+)
- ・試料の保存状況(K^+)
- ・イオンクロマトグラフ法の移動相(溶離液)(K^+)
- ・イオンクロマトグラフ法の注入量(K^+)
- ・イオンクロマトグラフ法の空試験と試料の指示値の比(Na^+)
- ・フレイム原子吸光法の空試験と試料の指示値の比(K^+) 省略
- ・分析方法 (K^+) 次ページ以降に例示

要因別の解析

(カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法

例：カリウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	148	0.510	0.0354	6.9
2. フレーム原子吸光法	44	0.519	0.0521	10.0
3. フレーム光度法	3	0.515	0.0479	9.3
4. その他 ICP発光分光分析法	7	0.491	0.0383	7.8
5. ICP質量分析法	1	0.498	—	—

(注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

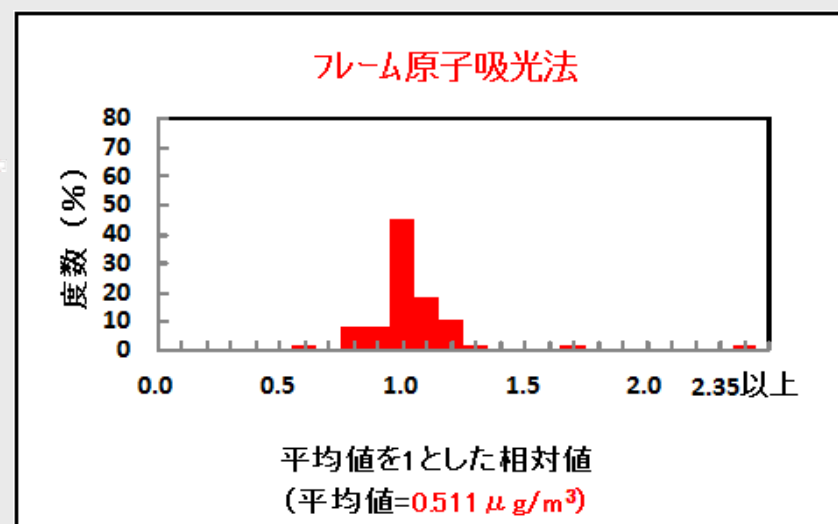
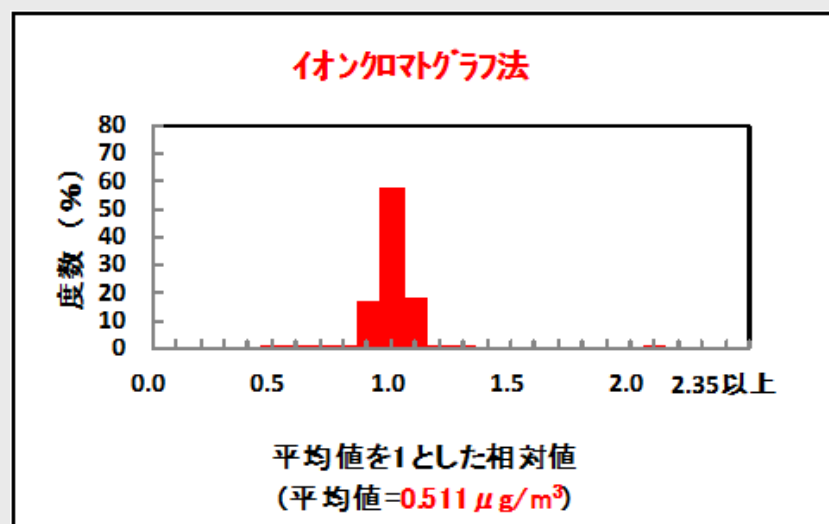
(危険率5%)

精度：1と2

分析方法に関する解析 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法(カリウムイオン)



要因別の解析

(カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法

例：ナトリウムイオン

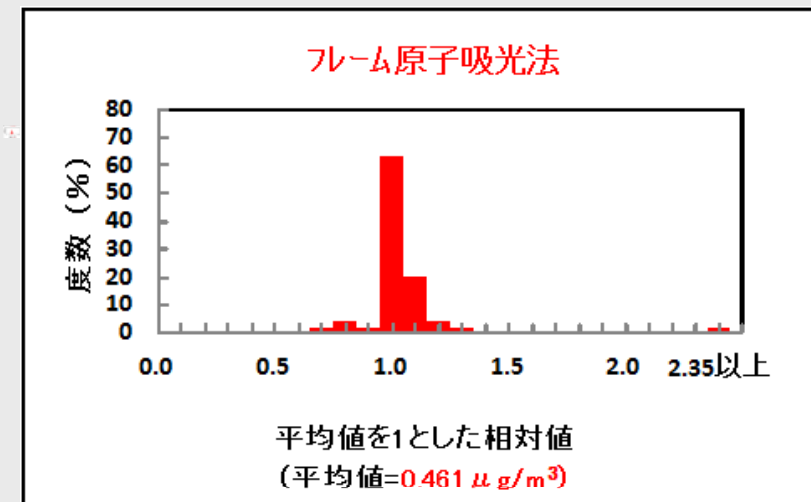
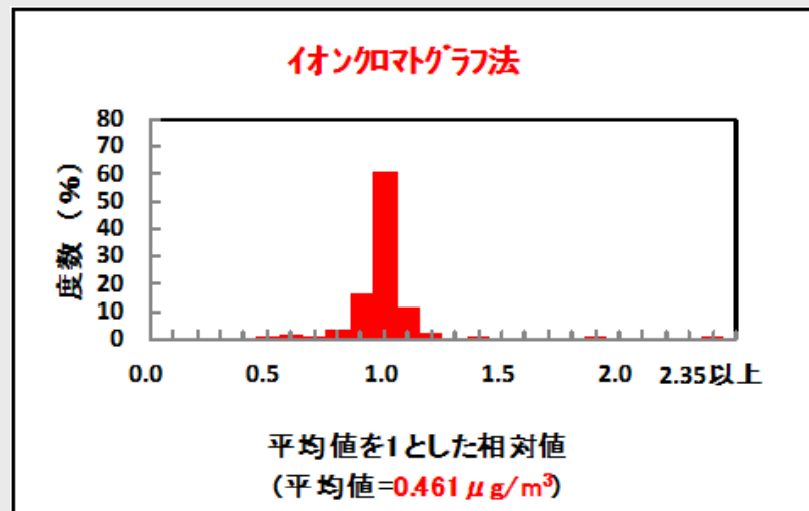
分析方法	回答 数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	146	0.459	0.0308	6.7
2. フレーム原子吸光法	45	0.471	0.0272	5.8
3. フレーム光度法	4	0.474	0.0143	3.0
4. その他 ICP発光分光分析法	6	0.451	0.0169	3.7
5. ICP質量分析法	1	0.466	—	—

(注) 偏り (平均値の差) 及び精度の違いは水準間にみられない (危険率5%)

分析方法に関する解析 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法(ナトリウムイオン)



過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(カリウムイオン)

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度	
						S. D.	CV %
3年度	模擬酸性雨	後	266	0.387	0.433	0.103	33.8
27年度	模擬大気試料 (模擬PM2.5抽出液)	前	214	0.52	0.519	0.0930	17.9
		後	203	0.52	0.511	0.0398	7.8

(注) 設定値、平均値、S. D. の単位は、平成3年度はmg/Lであり、平成27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値)

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(ナトリウムイオン)

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度	
						S. D.	CV %
3年度	模擬酸性雨	後	275	3.93	3.94	0.431	10.9
27年度	大気試料 (PM2.5抽出液)	前	217	0.47	0.468	0.0857	18.3
		後	202	0.47	0.461	0.0298	6.5

(注) 設定値、平均値、S. D. の単位は、平成3年度はmg/Lであり、平成27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$

(試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値)

代表的な分析実施上の留意点等 (カリウムイオン、ナトリウムイオン)

カリウムイオン、ナトリウムイオンの分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

精度管理上の留意点

○既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

カチオン成分
(アンモニウムイオン)
の結果

分析方法(推奨方法)例 (アンモニウムイオン)

イオンクロマトグラフ法の例 インドフェノール青吸光光度法の例
: JIS K 0102の方法

試料
↓
(試料の希釈)
↓
I C への注入適量
(5 0 ~ 2 0 0 μ L)
↓
定量 (各イオン)

試料
↓
(試料の希釈)
↓ ←ナトリウムフェノキシド溶液
↓ ←次亜塩素酸ナトリウム溶液
フェノールとの反応 20~25°C、約30分間
↓
定量
(NH₄⁺ : 630 nmの吸光光度を測定)

分析方法別回答数 (アンモニウムイオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. イソマトグラフ法	165	0	0	4	5	2(1)	11
2. インドフェノール青吸光光度法	47	1	0	4	3	1	9
3. イソ電極法	0	—	—	—	—	—	—
4. 流れ分析法	19	0	0	2	0	0(1)	2
5. その他	0	—	—	—	—	—	—
合計	231	1	0	10	8	3(2)	22

(注)室内精度（室内変動）の（ ）内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因 (アンモニウムイオン)

- ・不適切な検量線
- ・計算ミスや報告のミス

など

要因別の解析 (アンモニウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析全般

- ・降水の分析経験
- ・分析に要した日数
- ・分析開始日
- ・イオンクロマトグラフ法の装置
- ・イオンクロマトグラフ法の標準液最高濃度と試料の指示値の比 省略

- ・分析方法

次ページ以降に例示

要因別の解析 (アンモニウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法

例：アンモニウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. イオンクロマトグラフ法	154	2.89	0.116	4.0
2. インドフェノール青吸光光度法	38	2.94	0.119	4.1
3. イオン電極法	0	—	—	—
4. 流れ分析法	17	2.86	0.129	4.5
5. その他	0	—	—	—

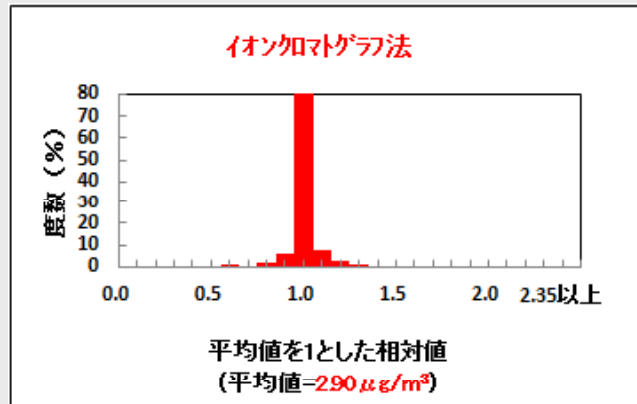
(注)精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値：1と2

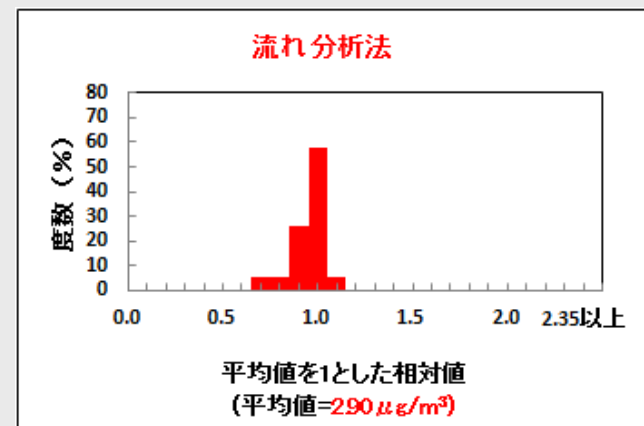
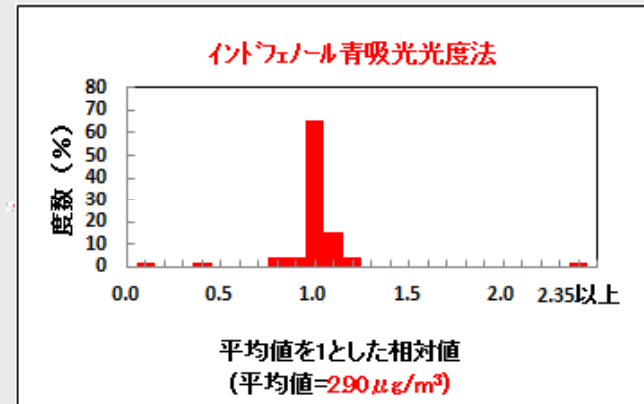
分析方法に関する解析 (アンモニウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法(アンモニウムイオン)



イオンクロマトグラフ法の0.95～1.05の級の度数は80.6%である。



過去の結果（外れ値等棄却後の結果） との比較（アンモニウムイオン）

区分	試料	棄却	回答数	設定値	平均値	室間精度		備考
						S. D.	CV %	
3年度	模擬酸性雨	後	266	1.36	1.37	0.118	8.6	アンモニウムイオン
11年度	模擬排水	後	485	0.60	0.613	0.125	20.4	アンモニア性窒素
27年度	模擬大気試料 (PM2.5抽出液)	後	209	2.86	2.90	0.119	4.1	アンモニウムイオン

（注）設定値、平均値、S. D. の単位は、3、11年度はmg/Lであり、27年度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である（試料液換算濃度mg/Lはこの値を1.5で除した値である）。

代表的な分析実施上の留意点等 (アンモニウムイオン)

アンモニウムイオンの分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

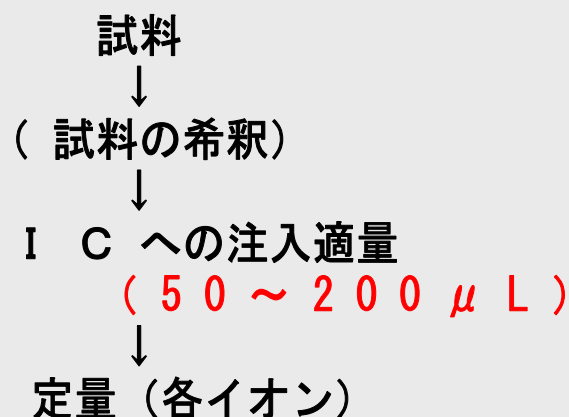
精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。

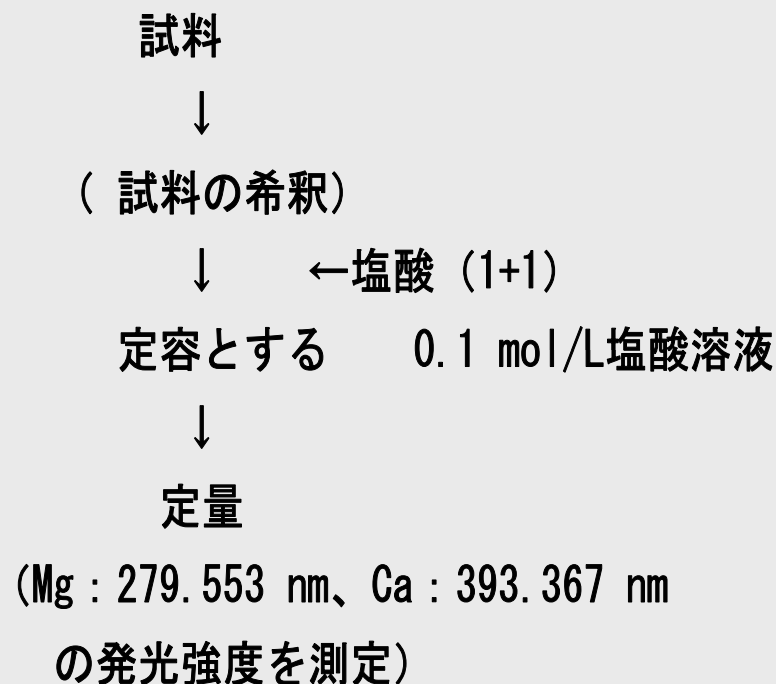
カチオン成分
(マグネシウムイオン、
カルシウムイオン)
の結果

分析方法(推奨方法)例 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

イオンクロマトグラフ法の例



ICP発光分光分析法の例：
JIS K 0102の方法



分析方法別回答数 (マグネシウムイオン)

分析方法	回 答 数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. インドクタリ法	131	0	4	10	17	4(5)	35
2. フレム原子吸光法	25	0	0	1	0	2	3
3. ICP発光分光分析法	64	0	0	2	0	0	2
4. その他 ICP質量分析法	3	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	4	13	17	6(5)	40

(注)室内精度 (室内変動) の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

分析方法別回答数 (カルシウムイオン)

分析方法	回答数	棄却された回答数					
		n≠3	ND等	Grubbs		室内精度 大きな値	計
				小さな値	大きな値		
1. インドクタプラズマ法	133	0	3	5	8	5(2)	21
2. フレーム原子吸光法	23	0	2	2	4	0	8
3. ICP発光分光分析法	65	0	0	1	1	1(1)	3
4. その他 ICP質量分析法	2	0	0	0	0	0	0
合計	223	0	5	8	13	6(3)	32

(注)室内精度 (室内変動) の()内はGrubbsでの外れ値となっている回答数を示す。

外れ値の原因

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

- ・不適切な検量線
- ・装置の感度不足
- ・計算ミス

など

要因別の解析

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

- ・経験年数(Ca^{2+})
- ・PM2.5抽出液の分析経験(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})
- ・降水の分析経験(Ca^{2+})
- ・分析に要した日数(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})
- ・試料の保存(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})
- ・室内測定精度(Mg^{2+})
- ・ICP発光分光分析法の前処理(試料の希釈)(Mg^{2+})
- ・ICP発光分光分析法の定量方法(内標準物質の種類)(Mg^{2+} 、 Ca^{2+})
- ・イオンクロマトグラフ法の移動相(溶離液)(Ca^{2+})
- ・イオンクロマトグラフ法の試料と標準液の最高濃度の指示値(Mg^{2+})
- ・フレイム原子吸光法の試料と標準液の最高濃度の指示値(Ca^{2+}) 省略

- ・分析方法 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+})

次ページ以降に例示

要因別の解析

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法

例：マグネシウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. インドクタグラフ法	96	0.0848	0.00623	7.3
2. フレーム原子吸光法	22	0.0849	0.00662	8.0
3. ICP発光分光分析法	62	0.0870	0.00446	5.1
4. その他 ICP質量分析法	3	0.0860	0.00211	2.5

(注) 偏り (平均値の差) は水準間にみられないが、精度の違いは以下の水準間に認められる

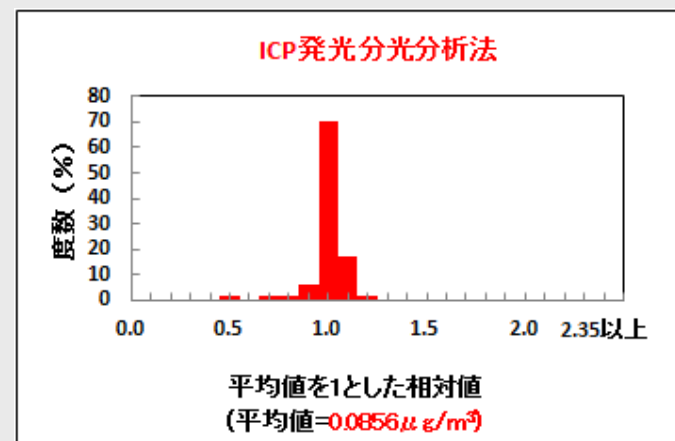
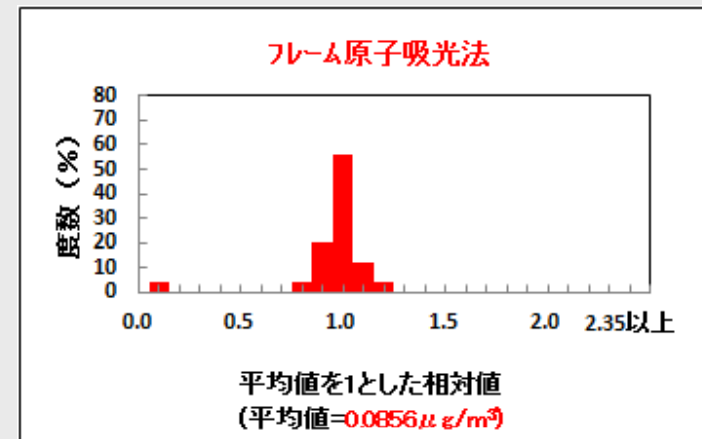
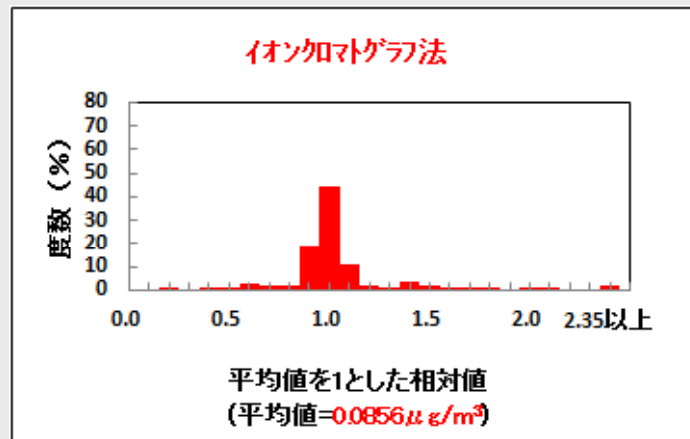
(危険率5%)

精度：1と3

分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法(マグネシウムイオン)



要因別の解析

(マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

○分析方法

例：カルシウムイオン

分析方法	回答数	平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	室間精度	
			S. D. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV %
1. インドクタ法	112	0.170	0.0178	10.5
2. フレム原子吸光法	15	0.178	0.0192	10.8
3. ICP発光分光分析法	62	0.176	0.0150	8.5
4. その他 ICP質量分析法	2	0.166	—	—

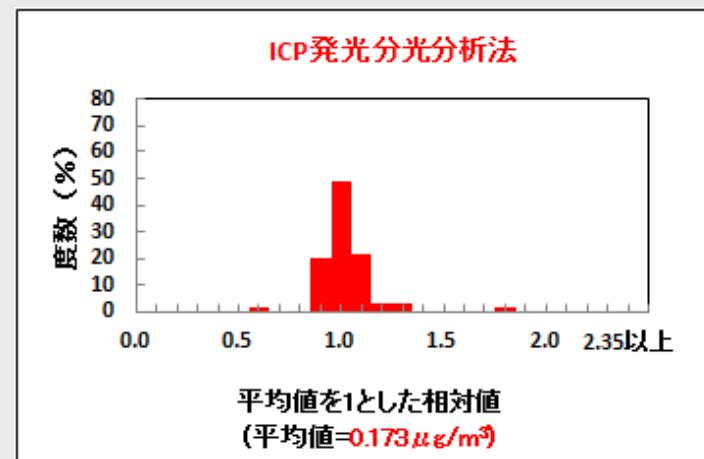
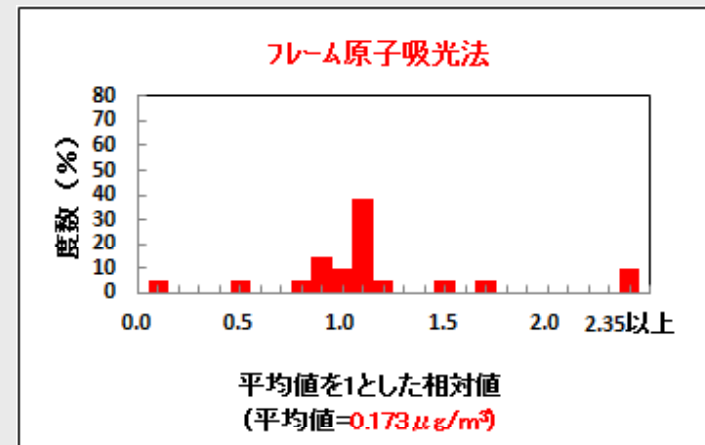
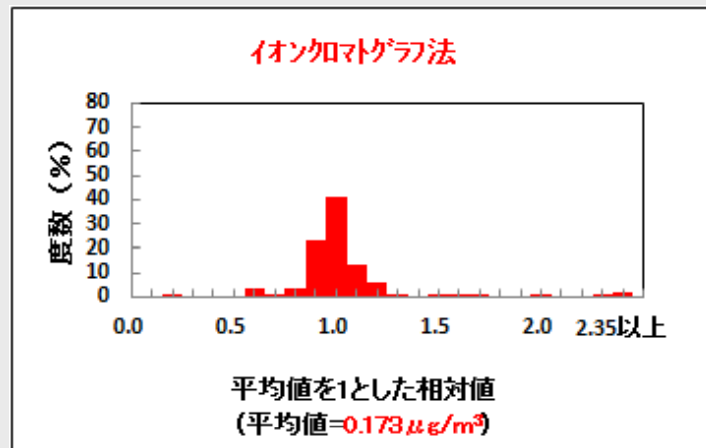
(注) 精度の違いは水準間にみられないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に認められる(危険率5%)。

平均値：1と3

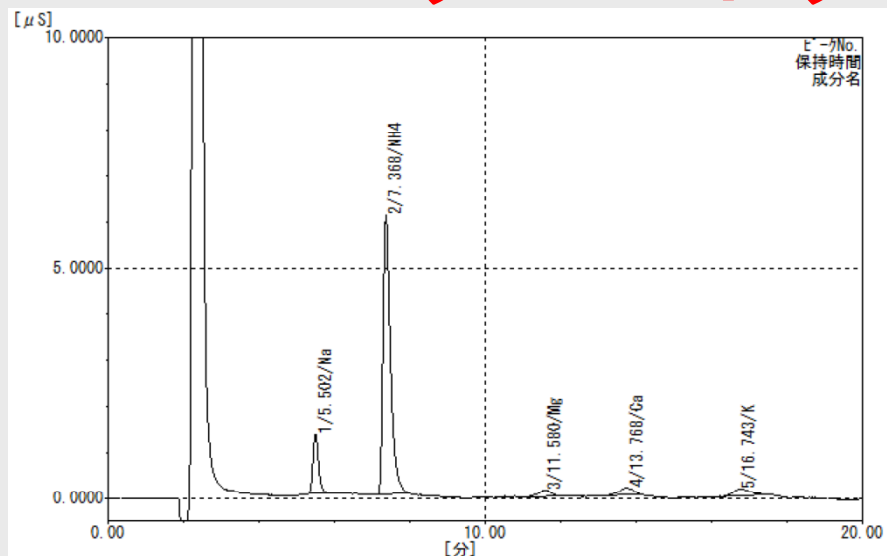
分析方法に関する解析 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

外れ値等を棄却後の解析(分析結果に影響のあった要因の例)

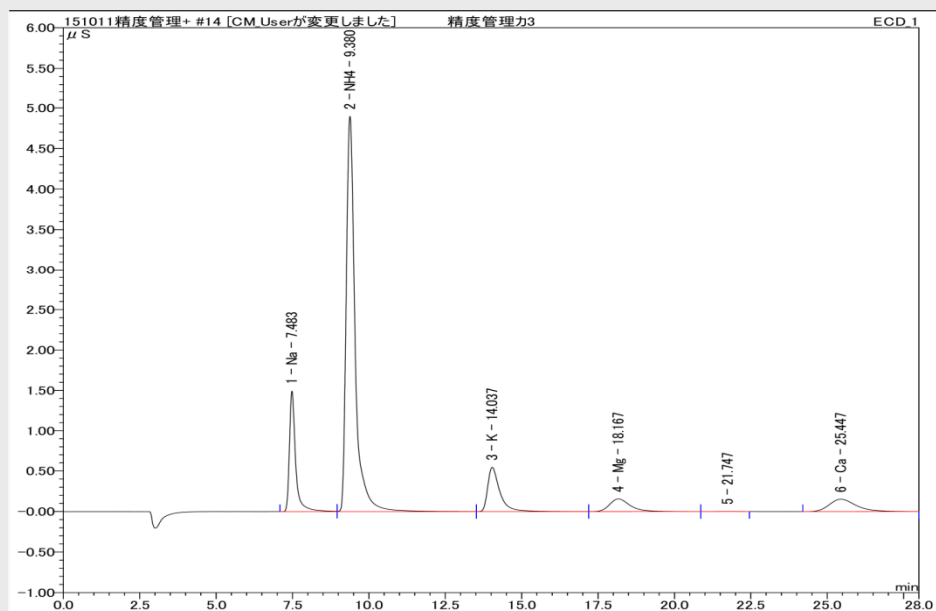
○分析方法(カルシウムイオン)



クロマトグラム等1



適切でない例
ベースラインが不安定
ピーク形状が不良

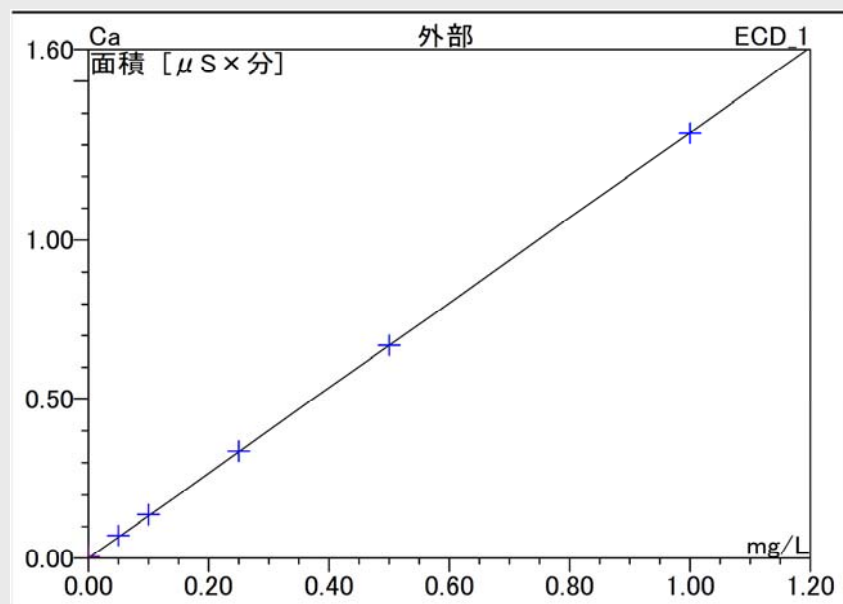


適切な例
ベースラインが安定
ピーク形状が良好

クロマトグラム等2

適切な例

(例:カルシウムイオン)



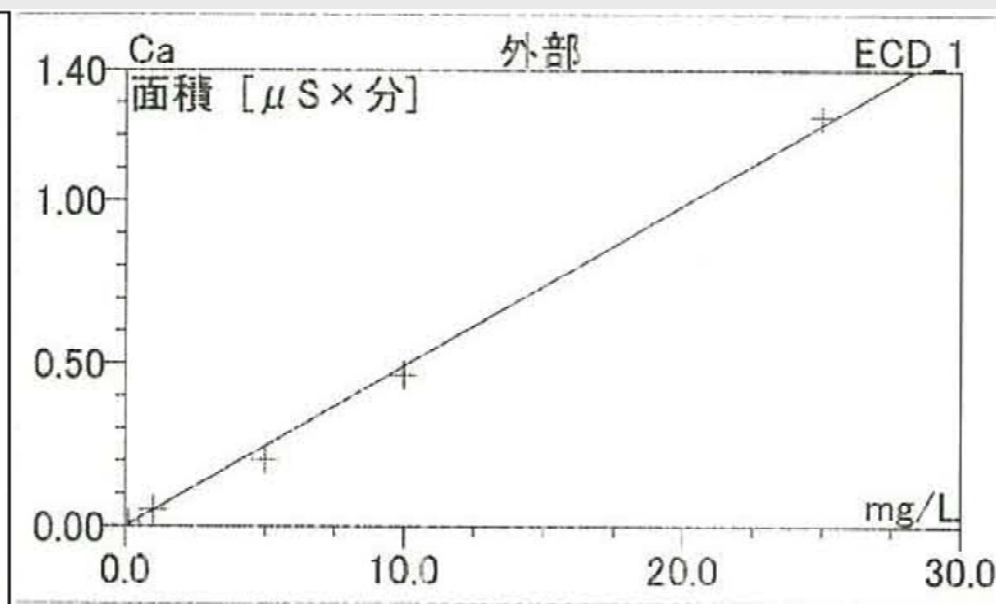
濃度範囲、直線性とも良好

(精度管理試料の測定結果:

0.175, 0.175, 0.175 $\mu g/m^3$ となり、
室内測定精度も良好)

適切でない例

(例:カルシウムイオン)



濃度範囲、直線性とも不適

(精度管理試料の測定結果:

0.338, 0.43, 0.28 $\mu g/m^3$ となり、
室内測定精度が大きい)

過去の結果（外れ値等棄却後の結果） との比較（マグネシウムイオン）

区分	試料	回答数 (棄却率)	平均値	室間精度		棄却後の分析法別回答数
				S. D.	CV%	
平成3 年度	模擬酸性 雨	282 (3.9%)	0.284 mg/L	0.0298 mg/L	10.5	原子吸光法:224回答 炎光光度法:1回答 イオンクロマトグラフ法:28回答 ICP発光分光分析法:17回答 その他:1回答
平成27 年度	PM2.5抽 出液	223 (17.9%)	0.0856 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0571 mg/L)	0.00575 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.00383 mg/L)	6.7	イオンクロマトグラフ法:96回答 フルーム原子吸光法:22回答 ICP発光分光分析法:62回答 その他(ICP質量分析法):1回答

過去の結果(外れ値等棄却後の結果) との比較(カルシウムイオン)

区分	試料	回答数 (棄却率)	平均値	室間精度		棄却後の分析法別回答数
				S. D.	CV%	
平成3年 度	模擬酸 性雨	284 (3.5%)	1.33 mg/L	0.201 mg/L	15.1	原子吸光法:223回答 炎光光度法:2回答 イオンクロマトグラフ法:29回答 ICP発光分光分析法:17回答 その他:3回答
平成27 年度	PM2.5抽 出液	223 (14.3%)	0.173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.115 mg/L)	0.0173 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0115 mg/L)	10.0	イオンクロマトグラフ法:111回答 フルーム原子吸光法:15回答 ICP発光分光分析法:62回答 その他(ICP質量分析法):2回答

代表的な分析実施上の留意点等 (マグネシウムイオン、カルシウムイオン)

マグネシウムイオン、カルシウムイオンの分析について

○検量線について

- ・濃度範囲に注意(試料の濃度に合わせた範囲で設定)

○コンタミ防止(使用器具、雰囲気、水)について

- ・新鮮な水(採取したての超純水など)による使用器具の洗浄
- ・新鮮な水(採取したての超純水など)の使用
- ・ガラス器具を使用しない、酸洗浄して用いる。

○測定時の装置安定性の確保(ベースラインの安定)

- ・サンプル間でブランクを打つ
- ・サンプル間で溶離液を十分に流す

○低濃度成分については、注入量を増やす

○速やかな分析(できない場合は冷暗所保存)

精度管理上の留意点

- 既知濃度の試料も測定することにより精度を確認する。